

1/69/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2007 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0006024569

WPI ACC NO: 1992-260328/

XRAM Acc No: C1992-116272

Deodorisation of mixed polyoxyalkylene-polysiloxane block copolymers - by catalytic hydrogenation catalyst, used as foam stabilisers, cosmetic emulsifiers etc.

Patent Assignee: GOLDSCHMIDT AG TH (GOLD)

Inventor: HEINRICH L; SCHATOR H

Patent Family (5 patents, 4 countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update
DE 4116419	C	19920806	DE 4116419	A	19910518	199232 B
EP 513645	A1	19921119	EP 1992107615	A	19920506	199247 E
US 5225509	A	19930706	US 1992861532	A	19920401	199328 NCE
EP 513645	B1	19950906	EP 1992107615	A	19920506	199540 E
DE 59203523	G	19951012	DE 59203523	A	19920506	199546 E
			EP 1992107615	A	19920506	

Priority Applications (no., kind, date): US 1992861532 A 19920401; DE 4116419 A 19910518

#### Patent Details

Number	Kind	Lan	Pg	Dwg	Filing Notes
DE 4116419	C	DE	4	0	
EP 513645	A1	DE	5	0	

Regional Designated States,Original: DE FR GB IT

US 5225509	A	EN	4	0
------------	---	----	---	---

EP 513645	B1	DE	6	0
-----------	----	----	---	---

Regional Designated States,Original: DE FR GB IT

DE 59203523	G	DE		Application EP 1992107615
-------------	---	----	--	---------------------------

Based on OPI patent EP 513645

#### Alerting Abstract DE C

Process for deodorisation of mixed block copolymers (I) with polyoxyalkylene and polysiloxane blocks comprises treating the copolymer with H<sub>2</sub> in the presence of a hydration catalyst at 20-200 deg. C, 1-100 bar for 0.5-10 hours. (I) has the polysiloxane blocks bound to the polyether blocks by Si-C bonds and is prod. by the addition of alkene polyethers to hydrosiloxane in the presence of Pt. catalysts.

Pref. the temp. is 110-140 deg. C, the H<sub>2</sub> pressure is 2-15 bar and the catalyst is Ni, Cu, Cr or a Pt gp. metal.

USE/ADVANTAGE - The products (I) are used as stabilisers of polyurethane foam, emulsifiers, in cosmetics, etc. The process removes smell without forming gel cpds. which are difficult to remove or tox

#### Equivalent Alerting Abstract US A

The deodorising of polyoxyalkylene polysiloxane mixed block polymers where the polysiloxane blocks are linked to the polyether blocks thorough SiC linkages, comprises causing H to act on the mixed block polymer in the presence of a hydrogenation catalyst (I) at 20-200 deg.C., pref. 110-140 deg.C., and at 1-100 bar, pref. 2 to 15 bar, for 0.5-10 hours. Pref. (I) is Ni, Cu, Cr or a metal of the Pt gp.. Pref. H is caused to act on the polymer in the presence of 0.1-1 wt.% of acidic clay and 0.1-1 wt.% of water, most pref. in the presence of an aq. buffer soln. of a pH of 3-6.

ADVANTAGE - Simple process, without by-prod. formation.

Title Terms /Index Terms/Additional Words: DEODORISE; MIX; POLYOXYALKYLENE;  
POLY; SILOXANE; BLOCK; COPOLYMER; CATALYST; HYDROGENATION; FOAM;  
STABILISED; COSMETIC; EMULSION

#### Class Codes

International Classification (Main): C08G-077/06, C08G-077/34  
(Additional/Secondary): C08G-077/38, C08G-077/46

File Segment: CPI

DWPI Class: A25; A60; A96; D21

Manual Codes (CPI/A-M): A05-H01; A06-A00D; A08-S07; A10-E13; A10-G01B;  
A12-S02; A12-V04; D09-C

#### Chemical Indexing

Derwent Registry Numbers: 1694-U

Plasdoc Codes (KS): 0005 0013 0091 0124 0130 0133 0205 0229 1279  
1294 1306 1587 1594 1608 2011 2043 2044 2051 2064 2065 2070  
2149 2152 2198 2204 2272 2277 2394 2400 2506 2536 2572 2578  
2589 2595 2674 2761 3216 3253 3273

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 028 03- 035 038 05- 07& 07- 147 15& 150 18& 19& 19- 198 200 229  
231 248 262 263 278 293 296 311 318 325 336 344 346 359 38- 398 402  
417 420 473 491 50& 516 518 523 525 527 532 536 55& 575 583 59& 597  
600 623 624 689 693 720 728

Derwent Chemistry Resource Numbers: (Linked) 107016-USE  
(Unlinked) 107016-U

#### Key Word Indexing

\*1\* 107016-USE

?



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Patentschrift  
10 DE 41 16 419 C 1

21 Aktenzeichen: P 41 16 419.9-44  
22 Anmeldetag: 18. 5. 91  
43 Offenlegungstag: —  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 6. 8. 92

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 08 G 77/34**  
C 08 G 77/46  
C 08 G 77/38  
// C08J 9/00, C08L  
75:04,83:10 (C08G  
18/08,101:00) B01F  
17/54, B29C 33/64,  
A61K 7/00

DE 41 16 419 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Th. Goldschmidt AG, 4300 Essen, DE

72 Erfinder:

Heinrich, Lothar, Dr.; Schator, Helmut, 4300 Essen, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

US 45 15 979  
EP 03 98 684 A2

»Central Patents Index« 1988, Ref. 88-275419/39 der  
JP 63-2 02 629 A;

54 Verfahren zum Desodorieren von SiC-gebundenen Polyethersiloxanen

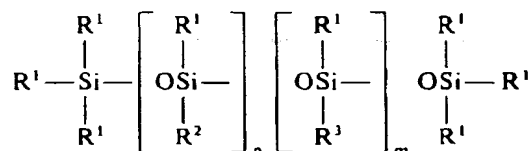
57 Verfahren zum Desodorieren von Polyoxyalkylen-Polysiloxan-Blockmischpolymeren, bei denen die Polysiloxanblöcke durch SiC-Bindungen an die Polyetherblöcke gebunden sind, mit dem Kennzeichen, daß man auf die Blockmischpolymere Wasserstoff in Gegenwart an sich bekannter Hydrierungskatalysatoren bei Temperaturen von 20 bis 200°C und einem Druck von 1 bis 100 bar über einen Zeitraum von 0,5 bis 10 Stunden einwirken läßt.

DE 41 16 419 C 1

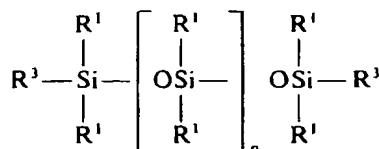
## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Desodorieren von Polyoxyalkylen-Polysiloxan-Blockmischpolymeren, bei denen die Polysiloxanblöcke durch SiC-Bindungen an die Polyetherblöcke gebunden sind und welche durch Anlagerung von Alkenpolyethern an Wasserstoffsiloxan in Gegenwart von Pt-Katalysatoren hergestellt wurden.

Derartige Polyoxyalkylen-Polysiloxan-Blockmischpolymere können folgender allgemeiner Formel entsprechen



oder



R<sup>1</sup> = Alkylrest, im Regelfall Methylrest,

R<sup>2</sup> = Alkylrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen,

R<sup>3</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>x</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>y</sub>R<sup>4</sup>,

R<sup>4</sup> = Wasserstoff- oder Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

n = 0 bis 100,

m = 1 bis 8,

x = 1 bis 25,

y = 0 bis 25.

Dabei verwendet man einen Überschuß von Allylpolyethern, wobei unter den Bedingungen der Anlagerung ein Teil der Allylpolyether in die nicht anlagerungsfähigen Propenylpolyether umgelagert wird. Polyoxyalkylen-Polysiloxan-Blockmischpolymere der vorgenannten Art enthalten somit im allgemeinen Anteile an nicht umgesetzten Allylpolyethern und Propenylpolyethern.

Diese SiC-gebundenen Polyoxyalkylen-Polysiloxan-Blockmischpolymere werden bevorzugt als Stabilisatoren bei der Herstellung von Polyurethanschäumen, als Emulgatoren, Trennmittel und als Wirkstoffe in kosmetischen Produkten eingesetzt. Sie besitzen einen mehr oder weniger stark ausgeprägten unangenehmen, stechenden Geruch, der sich häufig bei der Lagerung noch verstärkt. Dieser Geruch stört bei der Verwendung der Blockmischpolymere und insbesondere bei ihrer Verwendung als Wirkstoffe in kosmetischen Produkten.

Man hat bereits versucht, die geruchsbildenden Komponenten durch Ausblasen mit Inertgas oder durch Wasserdampfbehandlung zu entfernen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß der Geruch nach Lagerung der Blockmischpolymere bzw. nach Einarbeitung in kosmetische Formulierungen wieder auftritt.

Mit der Entfernung dieser Geruchskomponenten befaßt sich die EP-A-03 98 684. Dabei betrifft diese europäische Patentanmeldung ein gereinigtes Polyethersiloxan, welches in einem geschlossenen System während eines Zeitraumes von 24 Stunden mit 10<sup>-4</sup>n wäßriger

Salzsäure in einer Menge von bis zu 1000 ppm, bezogen auf Polyether, bei 60°C behandelt worden ist. Das so gereinigte Produkt wird dann unter vermindertem Druck mit Wasserdampf behandelt, um die bei der Säurebehandlung gebildeten Aldehyde und Ketone zu entfernen.

Als nachteilig wurde jedoch gefunden, daß man zur Entfernung der gebildeten Aldehyde und Ketone, bezogen auf das Gewicht des behandelten Polyethersiloxans, die etwa 1 1/2fache Gewichtsmenge Wasserdampf benötigt. Man erhält deshalb dabei erhebliche Mengen eines übelriechenden, sauren Kondensats, welches schwierig zu entsorgen ist.

Ein weiterer Nachteil der Säurebehandlung besteht darin, daß falls das Polyethersiloxan noch restliche SiH-Gruppen enthält, häufig die Bildung von Gelteilchen beobachtet wird. Diese Gelteilchen lassen sich durch Filtration nur schwierig entfernen.

Ein weiteres Verfahren zum Desodorieren von Polyoxyalkylen-Polysiloxan-Blockmischpolymeren kann der US-PS 45 15 979 entnommen werden. Nach diesem Verfahren gibt man zu dem Blockmischpolymer während oder nach seiner Herstellung Phytinsäure zu. Bei der Phytinsäure handelt es sich um einen Hexaphosphatester des Myoinosits der allgemeinen Formel C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>O<sub>24</sub>P<sub>6</sub>. Diese Verbindung ist ein natürlich vorkommendes und ungiftiges Naturprodukt, welches in Körnern und Samen vorkommt. Für einen technischen Einsatz ist dieses Produkt nicht zuletzt seines hohen Preises wegen ungeeignet.

Die vorliegende Erfindung befaßt sich mit dem technischen Problem, ein Verfahren zum Desodorieren von Polyoxyalkylen-Polysiloxan-Blockmischpolymeren zu finden, welches in einfacher Weise technisch durchführbar ist und Produkte liefert, die frei von störenden Nebenprodukten sind. Dabei soll die Bildung schwer zu entsorgender Abfallprodukte möglichst vermieden oder zumindest eingeschränkt werden.

Gemäß der vorliegenden Erfindung gelingt dies dadurch, daß man auf die Blockmischpolymere Wasserstoff in Gegenwart an sich bekannter Hydrierungskatalysatoren bei Temperaturen von 20 bis 200°C und einem Druck von 1 bis 100 bar über einen Zeitraum von 0,5 bis 10 Stunden einwirken läßt.

Vorzugsweise läßt man den Wasserstoff auf die Blockmischpolymere bei Temperaturen von 110 bis 140°C und einem Druck von 2 bis 15 bar einwirken.

Als Katalysatoren können aus dem Stand der Technik bekannte übliche Hydrierungskatalysatoren verwendet werden. Besonders geeignet sind dabei Nickel, Kupfer, Chrom oder die Metalle der Platingruppe. Dabei können die Katalysatoren auf einem geeigneten Träger niedergeschlagen sein. Besonders bevorzugt sind wegen ihres relativ niedrigen Preises, ihrer hohen Reaktivität und ihrer hohen Standzeiten Nickelkatalysatoren.

Man verwendet im allgemeinen die Katalysatoren in einer Menge von 0,003 bis 1 Gew.-% Metall, bezogen auf Polyethersiloxan.

Nach erfolgter Einwirkung des Wasserstoffs auf die Polyoxyalkylen-Polysiloxan-Blockmischpolymere können die Katalysatoren in geeigneter Weise z. B. durch Filtration oder Zentrifugieren, von den Polyoxyalkylen-Polysiloxan-Blockmischpolymeren abgetrennt werden.

Da die Polyoxyalkylen-Polysiloxan-Blockmischpolymere häufig Produkte mit einer höheren Viskosität sind, kann es zweckmäßig sein, die Hydrierung der Blockmischpolymere in Gegenwart geeigneter Lösungsmittel durchzuführen.

Die erfindungsgemäß behandelten Polyoxoalkylen-Polysiloxan-Blockmischpolymere sind frei von störenden Gerüchen und bleiben auch bei Lagerung oder nach Einarbeitung in kosmetische Formulierungen frei von den aus dem Stand der Technik bekannten unangenehmen und störenden Gerüchen.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die behandelten Polyoxoalkylen-Polysiloxan-Blockmischpolymere und ihre Lösungen keine gelartigen Anteile enthalten. Die erfindungsgemäß behandelten Produkte bzw. ihre Lösungen sind klar, weitgehend farblos und frei von Trübungen.

Darüber hinaus hat sich überraschenderweise gezeigt, daß die stabilisierende Wirkung der erfindungsgemäß behandelten Blockmischpolymere bei der Herstellung von Polyurethanschäumen verbessert wird. Dies zeigt sich im allgemeinen in einer Erhöhung der Fließlänge der Polyurethanschäume und in einer Verminderung der Schaumstörungen.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren gelingt es somit, von störenden Gerüchen freie und in ihren anwendungstechnischen Eigenschaften in überraschender Weise verbesserte Polyoxoalkylen-Polysiloxan-Blockmischpolymere herzustellen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der folgenden Beispiele noch näher erläutert.

Zur Hydrierung wird ein 1-l-Autoklav mit Begasungsrührer verwendet. Der Katalysator wird vom Polymer umhüllt, mit diesem in den Autoklaven gefüllt. Der Autoklav wird verschlossen und durch dreimaliges Evakuieren und Begasen mit Wasserstoff luftfrei gemacht. Nach dem Aufheizen auf die Hydriertemperatur wird der erforderliche Druck durch Zugabe von Wasserstoff eingestellt. Die Hydrierung erfolgt so, daß jeweils nach Druckabfall von 1 bar der Ausgangsdruck durch Wasserstoffaufdrücken wieder hergestellt wird. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wird der Autoklav entspannt und der Inhalt unter Inertgas filtriert.

#### Beispiel 1

700 g eines Polyoxoalkylen-Polydimethylsiloxan-Blockmischpolymers mit 25 bis 30 Si-Atomen, 60 bis 70 Oxyethylen- und 10 bis 20 Oxypropylen-Einheiten und einem durchschnittlichen Mol-Gewicht von 6000, das 40% Überschuß, bezogen auf das eingesetzte  $\equiv \text{SiH}$ , an nicht addierten Polyoxoalkenen enthält, wird in Gegenwart von 1 g Nickelkatalysator mit 60% Ni auf Kieselgur im Druckbereich 6/5 bar bei 120°C in 1 Stunde hydriert. Der Wasserstoffverbrauch beträgt 6,5 l unter Normalbedingungen. Nach dem Filtrieren bei 120°C in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre wird ein farbloses, klares Produkt erhalten, das frei von dem unangenehmen stechenden Geruch ist. Dieser Geruch ist auch nach 10 Wochen nicht wieder feststellbar. Zusätzlich wird durch eine Schnellmethode auf nachträgliche Geruchsbildung geprüft, in dem 1 g hydriertes Polymer in 10 g Wasser mit Zitronensäure auf pH 3 bis 4 angesäuert wird. Auch bei dieser Probe ist nach 1 Woche und auch nach 6 Wochen kein stechender Geruch nachweisbar.

#### Beispiel 2

700 g eines Polyoxoalkylen-Polydimethylsiloxan-Blockmischpolymers mit 40 bis 60 Si-Atomen, 90 bis 110 Oxyethylen- und 90 bis 110 Oxypropylen-Einheiten und einem durchschnittlichen Mol-Gewicht von 16 000, das 40% Überschuß an nicht addierten Polyoxoalkenen ent-

hält, wird in Gegenwart von 0,5 g des im Beispiel 1 genannten Katalysators im Druckbereich 15/14 bar bei 140°C in 3 Stunden hydriert. Der Wasserstoffverbrauch beträgt 1 l unter Normalbedingungen. Nach dem Filtrieren unter den unter Beispiel 1 genannten Bedingungen, wird ein farbloses, klares Produkt ohne stechenden Geruch erhalten. Auch mit der Schnellmethode ist keine nachträgliche Geruchsentwicklung nachweisbar.

Mit dem hydrierten und nicht hydrierten Polymer wird je eine Polyurethan-Hartschaum-Herstellung durchgeführt. Dazu wird eine Rezeptur aus

100 Teilen Hartschaumpolyol mit einer OH-Zahl von 520

1,5 Teilen Wasser

2,0 Teilen Dimethylcyclohexylamin

1,0 Teilen erfindungsgemäß behandeltem bzw. zum Vergleich nicht behandeltem Blockmischpolymer als Stabilisator

40,0 Teilen Trichlorfluormethan

155,0 Teilen rohes Methyldiisocyanat

hergestellt und in ein L-förmiges Rohr hinein verschäumt. Es wird die Fließlänge des Schaumes gemessen und verglichen.

Der Schaum mit dem hydrierten Stabilisator hatte eine um 8% höhere Fließlänge. Die Porenstruktur wird visuell verglichen. Der Schaum mit dem hydrierten Stabilisator zeigt weniger Schaumstörungen.

#### Beispiel 3

700 g eines Polyoxoalkylen-Polydimethylsiloxan-Blockmischpolymers mit 20 bis 30 Si-Atomen, 80 bis 120 Oxyethylen-Einheiten und einem durchschnittlichen Mol-Gewicht von 5000, das 35% Überschuß an nicht addierten Polyoxoalkenen enthält, wird in Gegenwart von 0,5 g Nickelkatalysator mit 60% Ni auf Kieselgur im Druckbereich 15/14 bar bei 130°C in 2 Stunden hydriert. Der Wasserstoffverbrauch beträgt 4,5 l unter Normalbedingungen. Wie in den Beispielen 1 und 2, wird innerhalb von 6 Wochen sowohl am hydrierten Produkt als auch nach der Schnellmethode keine Geruchsentwicklung beobachtet. Mit diesem Polymer wird bei dem Beispiel 2 eine vergleichende Polyurethan-Hartschaum-Herstellung durchgeführt. Durch die Hydrierung können die Werte des Schaumes, die beim Einsatz des unhydrierten Produktes außerhalb der Spezifikation liegen, auf das geforderte Maß gebracht werden.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Desodorieren von Polyoxoalkylen-Polysiloxan-Blockmischpolymeren, bei denen die Polysiloxanblöcke durch SiC-Bindungen an die Polyetherblöcke gebunden sind und welche durch Anlagerung von Alkenpolyethern an Wasserstoffsiloxan in Gegenwart von Pt-Katalysatoren hergestellt wurden, **dadurch gekennzeichnet**, daß man auf die Blockmischpolymeren Wasserstoff in Gegenwart an sich bekannter Hydrierungskatalysatoren bei Temperaturen von 20 bis 200°C und einem Druck von 1 bis 100 bar über einen Zeitraum von 0,5 bis 10 Stunden einwirken läßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Wasserstoff bei Temperaturen von 110 bis 140°C einwirken läßt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch ge-**

kennzeichnet, daß man Wasserstoff bei einem Druck von 2 bis 15 bar einwirken läßt.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren für Hydrierungsreaktionen an sich bekannte Schwermetallkatalysatoren verwendet. 5

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Ni, Cu, Cr oder Metalle der Platingruppe verwendet. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65